

0-788276

На правах рукописи

*Исакова*

**Исакова Ирина Валериевна**

**ТЕТРА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ДИАММИНХРОМАТЫ(III)  
КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА(III) С КИСЛОРОД-  
ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

**02.00.04 – физическая химия**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Кемерово – 2011**

Работа выполнена на кафедре химии и технологии неорганических веществ Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор

**Черкасова Татьяна Григорьевна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор

**Альтшулер Генрих Наумович**

кандидат химических наук, доцент

**Салищева Олеся Владимировна**

Ведущая организация: ГОУ ВПО

«Томский государственный университет»

Защита диссертации состоится 17 июня 2011 г. в 10.00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 212.088.03 при ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» (650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Автореферат разослан «13» мая 2011г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000677818

Ученый секретарь совета Д 212.088.03,  
доктор физико-математических наук, профессор

А.Г. Кречетов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Химия координационных соединений, в частности, двойных комплексных солей (ДКС), оказывает большое влияние на развитие наукоемких отраслей промышленности и химического материаловедения. На основе ДКС получают тонкодисперсные оксидные порошки определенного состава, широко применяемые в качестве катализаторов и материалов для микроэлектроники и оптики, причем состав порошков можно задавать с высокой точностью уже на стадии синтеза комплексов.

Выбор соли Рейнеке  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NI I}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  обусловлен возможностью использования комплексного аниона  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$  в прямом синтезе ДКС. Анализ информации, содержащейся в Кембриджском банке структурных данных (КБСД), показал, что из четырнадцати соединений с представленным анионом, только семь являются биметаллическими.

Редкоземельные элементы известны своей высокой комплексообразующей способностью. Комплексы лантана(III) выступают модельными соединениями для изучения свойств всего ряда лантаноидов. В литературе описано достаточно много координационных соединений лантана(III), преимущественно с кислород-донорными лигандами, не являющихся ДКС.

В связи с этим представляет интерес прямой синтез ДКС лантана(III) с амбидентатными лигандами — диметилсульфоксидом, диметилформамидом,  $\epsilon$ -капролактамом — с анионом соли Рейнеке.

Работа выполнена на кафедре химии и технологии неорганических веществ ГОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет» в рамках темы «Синтез и физико-химическое исследование координационных соединений металлов» (регистр. номер 01201053585).

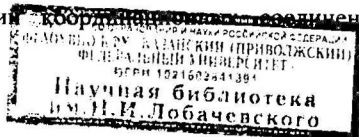
**Цель работы** заключалась в получении и физико-химическом исследовании тетра(изотиоцианато)диамминхроматов(III) комплексов лантана(III) с диметилсульфоксидом (dmso), диметилформамидом (dmf) и

- подбор условий и осуществление синтеза тетра(изотиоцианато)-диамминхроматов(III) комплексов лантана(III) с диметилсульфоксидом, диметилформамидом и  $\epsilon$ -капролактамом;
- установление состава и строения координационных соединений.

- впервые получены и исследованы тетра(изотиоцианато)диамминхроматы(III) комплексов лантана(III) с диметилсульфоксидом и диметилформамидом, тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)  $\epsilon$ -капролактамия и ( $\epsilon$ -капролактама)сольваты тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония различного состава;
- определены молекулярные и кристаллические структуры пяти новых координационных соединений.

- установлены условия синтеза тетра(изотиоцианато)диамминхроматов(III) комплексов лантана(III) с кислород-донорными лигандами;
- структурные характеристики координационных соединений депонированы в КБСД и могут быть использованы для кристаллохимического анализа и расчетов кристаллографических параметров соединений;
- результаты исследований использованы в учебном процессе на кафедре химии и технологии неорганических веществ ГУ КузГТУ в дисциплинах «Основы неорганического синтеза», «Химия координационных соединений» и «Кристаллохимия».

- условия синтеза тетра(изотиоцианато)диамминхроматов(III) комплексов лантана(III) с кислород-донорными лигандами ;
- результаты исследования координатных соединений методами





ИК спектроскопического, рентгеноструктурного и дифференциального термического анализов.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований докладывались на: X, XII Международных научно-практических конференциях «Химия-XXI век» (Кемерово, 2008, 2009); IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2008); Международной научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии в исследованиях молодых ученых» (Астрахань, 2006); апрельской научной конференции Кузбасского государственного технического университета (Кемерово, 2008); Общероссийской научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2007); XIII Международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири» (Кемерово, 2010); Всероссийской конференции «Исследования и достижения в области теоретической и прикладной химии» (Барнаул, 2010), VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново, 2010); Всероссийской научной конференции (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2011); I-ой Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (Томск, 2011).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 15 работ, в том числе 7 статей, 8 материалов и тезисов докладов. В журналах, рекомендованных ВАК РФ, опубликованы 6 статей.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 112 страницах, состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы (92 наименования) и приложения. Диссертация содержит 104 рисунка и 17 таблиц, включая 5 таблиц приложения.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы и выбор объектов исследования, сформулированы задачи исследования, изложена структура диссертационной работы.

**В первой главе** проведен литературный обзор современного состояния химии координационных соединений с некоторыми кислород-донорными лигандами (dmsO, dmf,  $\epsilon$ -Cpl) и тетра(изотиоцианато)-диамминхромат(III)-анионом.

Анализ молекулярных и кристаллических структур соединений лантана(III) с dmsO, dmf,  $\epsilon$ -Cpl и тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-ионом (рейнекат-ионом), представленных в КБСД, показывает, что химия координационных соединений лантана(III) с dmsO и dmf обширна, но все же соединений с рейнекат-ионом с изученными кристаллическими структурами немного, а двойные комплексные соли с рейнекат-анионом и комплексным катионом – комплексом лантана(III) с  $\epsilon$ -капролактамом – неизвестны. Все это дает основание к изучению новых производных соли Рейнеке.

**Во второй главе** представлены краткие характеристики физико-химических и лигандных свойств исходных веществ для синтеза комплексов и физико-химических методов исследований, применявшихся, с целью установления состава, строения, физических свойств и структурных характеристик соединений.

**В третьей главе** описаны методики синтезов, представлены результаты химических анализов и физико-химических исследований тетра(изотиоцианато)диамминхроматов(III) комплексов лантана(III) с dmsO и dmf.

При смешивании водных растворов нитрата лантана(III) и соли Рейнеке (pH 6), взятых в соответствующих мольных соотношениях, с после-

дующим добавлением по каплям органического лиганда - dmso или dmf, выпадают мелкокристаллические осадки, состав которых по данным химического анализа соответствует брутто-формуле  $C_{38}H_{96}Cr_3LaN_{18}O_{13}S_{25}$  (I),  $C_{51}H_{109}Cr_3LaN_{31}O_{13}S_{12}$  (II).

Особенности строения комплексов установлены ИК спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лигандов. На ИК спектре соединения состава  $[La(dmso)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_3 \cdot 4dmso$  (I) наблюдается смещение полос валентных колебаний группы  $S=O$  ( $1062\text{ см}^{-1}$ ) в низкочастотную область на  $54\text{ см}^{-1}$ , на ИК спектре комплекса  $[La(dmf)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_3 \cdot 4dmf$  (II) – валентных колебаний группы  $C=O$  ( $1715\text{ см}^{-1}$ ) в низкочастотную область на  $62\text{ см}^{-1}$ , что отражает понижение кратности связи  $S=O$  и  $C=O$  в результате смещения  $\pi$ -электронов к атому кислорода при образовании координационной связи с ионом лантана(III). Способ координации роданидной группы определяется положением частот  $\nu(CN)$ ,  $\nu(CS)$  и  $\delta(NCS)$ . Значения  $\nu(CN)=2080$ ,  $\nu(CS)=810$ ,  $\delta(NCS)=480\text{ см}^{-1}$  характеризуют изотиоцианатную роданидную группу.

Данные рентгенофазового анализа соединений I, II показали отсутствие примесей исходных веществ, тем самым подтвердив индивидуальность полученных соединений.

Кристаллические структуры веществ I и  $[La(dmso)_6(NO_3)(NCS)][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_3 \cdot 3dmso$  (III) изучены методом РСА монокристаллов. Монокристаллы I получены путем изотермического испарения при комнатной температуре водно-диметилсульфоксидных растворов, содержащих эквимольные количества соли Рейнке и нитрата лантана(III). Монокристаллы III выделены при длительной кристаллизации из маточного раствора соединения I. Кристаллографические характеристики комплексов I и III представлены в табл. 1.

По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) комплекс I имеет молекулярную структуру ионного типа, построенную из комплексных ка-

тионов  $[\text{La}(\text{dmsO})_9]^{3+}$ , комплексных анионов  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$  и сольватированных молекул  $\text{dmsO}$  (рис. 1).

Таблица 1

## Кристаллографические характеристики комплексов I и III

Соединение	I	III
Формула	$\text{C}_{38}\text{H}_{96}\text{Cr}_3\text{LaN}_{18}\text{O}_{13}\text{S}_{25}$	$\text{C}_{23}\text{H}_{60}\text{CrLaN}_8\text{O}_{12}\text{S}_{14}$
Мол. масса	2109.74	1280.54
Температура, К	180.0(2)	180.0(2)
Излучение ( $\lambda$ , Å)	$\text{MoK}_\alpha$ (0.71073)	$\text{MoK}_\alpha$ (0.71073)
Сингония	моноклинная	моноклинная
Пр. гр.	$C2/c$	$P2_1/n$
Z	4	4
a, Å	14.5550	18.8026
b, Å	25.8826	14.9453
c, Å	25.5262	20.4411
$\beta$ , град.	96.5180	99.2720
$V$ , Å <sup>3</sup>	9554.1	5669.1
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.467	1.500
$F(000)$	4332	2620
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.370	1.501
Размер кристалла, мм	$0.06 \times 0.06 \times 0.05$	$0.348 \times 0.046 \times 0.045$

Координационное окружение иона лантана(III) в I (рис. 1) сформировано девятью атомами кислорода девяти молекул  $\text{dmsO}$ , причем все  $\text{dmsO}$ -лиганды разупорядочены по двум позициям. Координационный полиэдр лантана – искаженная «трехшапочная» тригональная призма. Длины связей  $\text{La}-\text{O}_{\text{dmsO}}$  меняются в интервале 2,426-2,576 Å, отклонения валентных углов от идеальных довольно велики.

Атом хрома в тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-ионе (рис. 1) окружен четырьмя практически линейными  $\text{NCS}$ -группами и двумя молекулами аммиака, занимающими *транс*-позиции. Средние расстояния  $\text{Cr}-\text{NCS}$  и  $\text{Cr}-\text{NH}_3$  (1,988 и 2,076 Å соответственно) согласуются с данными, которые обычно наблюдаются для комплексных соединений с анионом со-

ли Рейнеке. Координационный полиэдр атома хрома(III) – искаженный октаэдр.

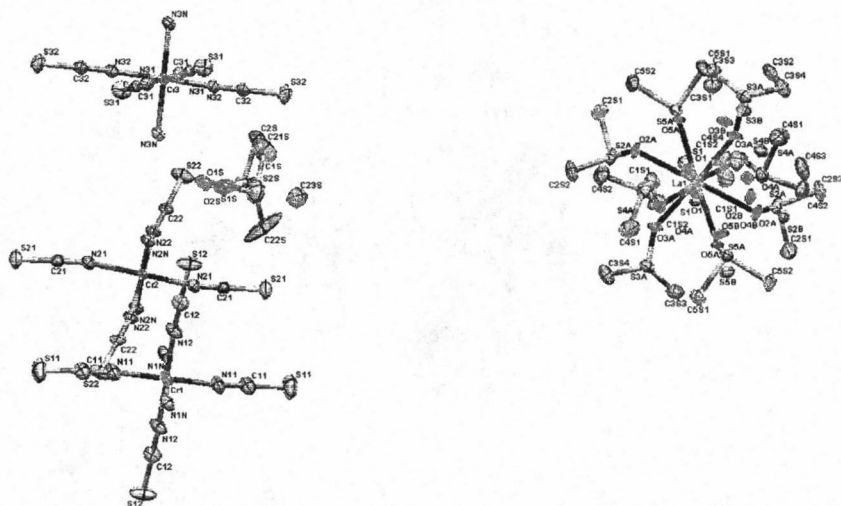


Рис. 1. Структура и нумерация атомов в координационном соединении  $[\text{La}(\text{dms})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 3\text{dms}$  (I)

Упаковка кристаллической структуры соединения состава  $[\text{La}(\text{dms})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 3\text{dms}$  показана на рис. 2, общий характер структуры слоистый, на рисунке четко видны слои с одноименными ионами.

Молекулярная структура соединения III построена из комплексных катионов  $[\text{La}(\text{dms})_6(\text{NO}_3)(\text{NCS})]^{+}$ , комплексных анионов  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^{-}$  и сольватированных молекул dms.

В координационной сфере иона лантана(III) содержатся шесть атомов кислорода молекул dms, два атома кислорода бидентатного нитрат-иона и атом азота изотиоцианатной группы (рис. 3). В катионе  $[\text{La}(\text{dms})_6(\text{NO}_3)(\text{NCS})]^{+}$  три из шести dms-лигандов и все сольватные молекулы dms разупорядочены, расстояния  $\text{La}-\text{O}_{\text{dms}}$  находятся в пределах

2.500(4)-2.672(4) Å, отклонение валентных углов от идеальных достаточно велико.

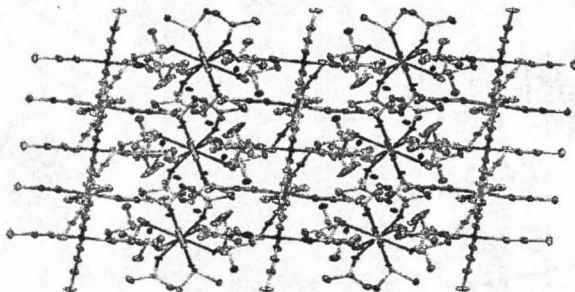


Рис. 2. Упаковка структурных единиц в кристалле I

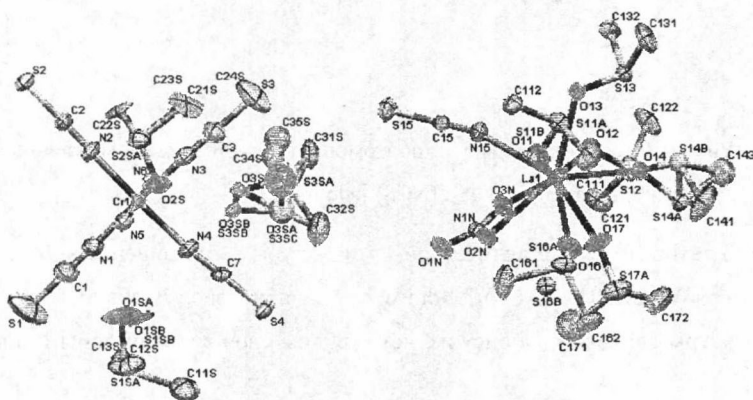


Рис. 3 Структура и нумерация атомов в координационном соединении  $[\text{La}(\text{dmsO})_6(\text{NO}_3)(\text{NCS})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 3\text{dmsO}$  (III)

Сравнивая длины связей, можно отметить, что в катионе  $[\text{La}(\text{dmsO})_9]^{3+}$  расстояния  $\text{La}-\text{O}_{\text{dmsO}}$  (2,426-2,576 Å) несколько короче, чем в катионе  $[\text{La}(\text{dmsO})_6(\text{NO}_3)(\text{NCS})]^+$ . Сведения о соединениях лантана(III), содержащих в координационной сфере диметилсульфоксид и нитрат-ион, ограничены. Известны соединения состава  $[\text{La}(\text{dmsO})_7(\text{NO}_3)][\text{HgI}_4]$  [1] и  $[\text{La}(\text{dmsO})_4(\text{NO}_3)_3]$  [2]. Таким образом, комплексный катион типа

$[\text{La}(\text{dmsO})_n(\text{NO}_3)_m\text{X}^{3-m-y}]^{3-m-y}$ , ранее структурно не охарактеризован. В результате разрушения тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-иона и частичного замещения органического лиганда (dmsO) в комплексном катионе на NCS-группу, происходит перераспределение лигандов и выравнивание зарядов катиона и аниона, что приводит к стабилизации структуры и уменьшению разупорядоченности лигандов. Так, в комплексе  $[\text{La}(\text{dmsO})_9][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 4\text{dmsO}$  все девять dmsO-лигандов разупорядочены, а в  $[\text{La}(\text{dmsO})_6(\text{NO}_3)(\text{NCS})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 3\text{dmsO}$  – только три из шести. Островная упаковка соединения III считается более плотной, чем слоистая (объем элементарной ячейки I больше, чем у III), что также подтверждает стабилизацию структуры.

На рис. 4 показана упаковка структурных единиц в кристалле  $[\text{La}(\text{dmsO})_6(\text{NO}_3)(\text{NCS})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 3\text{dmsO}$ , структура комплекса островная. Все сольватные молекулы dmsO участвуют в водородных связях с анионами.

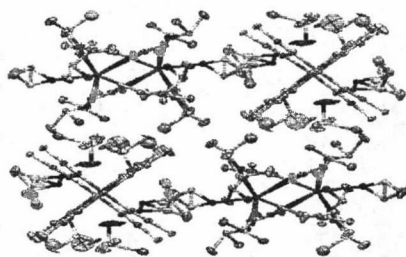


Рис. 4. Упаковка структурных единиц в кристалле III

Термическая устойчивость комплексов I и II изучена при нагревании на воздухе и в инертной атмосфере. Соединение I начинает разлагаться при 60°C, а II – при 70 °C.

**В четвертой главе** представлены результаты, показывающие влияние условий синтеза на состав твердых продуктов взаимодействия соли Рейнке с  $\epsilon$ -капролактамом. Изменяя pH растворов, подбирая концентрацию и порядок сливания водных растворов исходных веществ,

в результате эксперимента получили соединения составов:  $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 7(\varepsilon\text{-Cpl})$  (IV),  $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 2.5(\varepsilon\text{-Cpl}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (V) и  $[\text{H}(\varepsilon\text{-Cpl})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$  (VI).

Строение и состав соединений IV и V установлены методом PCA монокристаллов. Кристаллографические характеристики веществ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кристаллографические характеристики комплексов IV, V, VI

Соединение	IV	V	VI
Формула	$\text{C}_{46}\text{H}_{87}\text{CrN}_{14}\text{O}_7\text{S}_4$	$\text{C}_{19}\text{H}_{38.5}\text{CrN}_{9.5}\text{O}_3\text{S}_4$	$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{CrN}_8\text{O}_2\text{S}_4$
Мол. масса	1128.54	628.33	545.71
Температура, К	100.0(2)	150.0(2)	150.0(2)
Излучение ( $\lambda$ , Å)	MoK $_{\alpha}$ (0.71073)	MoK $_{\alpha}$ (0.71073)	MoK $_{\alpha}$ (0.71073)
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	4	2
a, Å	12.7058(4)	12.3144	6.4701
b, Å	13.2544(4)	12.6518	12.5973
c, Å	19.4487(7)	23.3300	16.5556
$\alpha$ , град.	105.2360(10)	75.4580	108.769
$\beta$ , град.	106.6410(10)	80.0760	98.543
$\gamma$ , град.	91.5290(10)	61.0830	90.345
V, Å <sup>3</sup>	3009.37(17)	3074.1	1261.36
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.245	1.358	1.437
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.385	1324	570
F(000)	1210	0.681	0.814
Размеры кристалла, мм	0.10 × 0.10 × 0.09	0.176 × 0.131 × 0.094	0.462 × 0.116 × 0.096

Рентгеноструктурный анализ показал, что соединения представляют собой различные сольваты исходного комплекса хрома(III) (соли Рейнеке) и имеют состав  $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot n\text{Cpl} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где  $n=7$ ,  $m=0$  (рис. 5) и  $n=2.5$ ,  $m=0.5$  (рис. 6). Сольватные молекулы  $\varepsilon$ -капролактама вследствие своей структурной нежесткости претерпевают конформационную разупо-



рядоченность в обеих структурах. Все структурные единицы вовлечены в разветвленную сетку водородных связей типа  $N(H)\dots O$ , которая в структуре соединения  $(NH_4)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 2.5(\epsilon\text{-Cpl}) \cdot 0.5H_2O$  дополняется также контактами  $N(H)\dots S$ ,  $O(H)\dots O$ ,  $N(H)\dots N$ . Анионы  $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$  в IV занимают две системы центров инверсии. В соединении V два кристаллографически независимых аниона также центросимметричны, третий находится в общем положении. Несмотря на кажущуюся структурообразующую роль водородных связей, топологически анионная упаковка в обеих структурах соответствует ГЦК, в которой пустоты между крупными анионами заняты катионами аммония и сольватными молекулами  $\epsilon$ -капролактама.

Следует отметить, что для соли Рейнеке характерно образование сольватов. Структура несольватированной соли Рейнеке неизвестна, описана структура только гидрата  $(NH_4)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 0.67H_2O$ . По-видимому, соединения составов IV и V образовались вследствие относительно высоких значений pH растворов ( $\approx 4-6$ ), недостаточных для протонирования электроотрицательных атомов молекул  $\epsilon$ -капролактама и, вместе с тем, склонности соли Рейнеке к образованию сольватов.

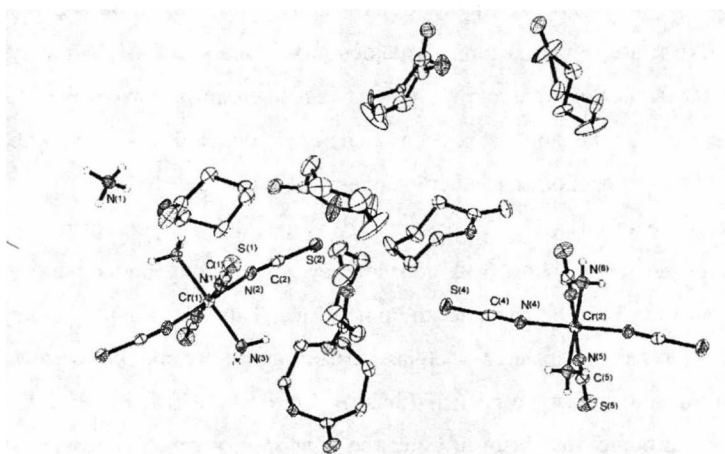


Рис. 5. Строение соединения  $(NH_4)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 7(\epsilon\text{-Cpl})$  (IV)

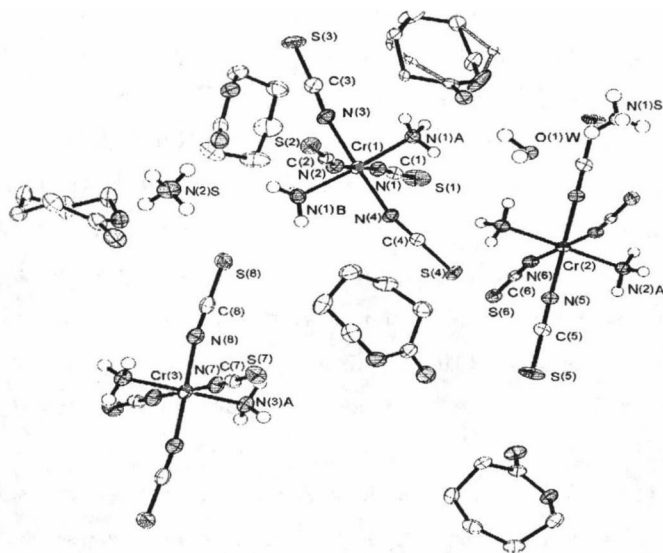


Рис. 6. Строение соединения  $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 2.5(\epsilon\text{-Cpl}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (V)

Комплекс VI, полученный при более низком значении pH 2, состоит из органических катионов  $(\epsilon\text{-Cpl-H-}\epsilon\text{-Cpl})^+$  и анионов  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$  (рис. 7). В данном случае происходит частичное протонирование атомов кислорода молекулы  $\epsilon$ -капролактама с образованием симметричной водородной связи. Атом водорода, который удалось объективно локализовать и уточнить из данных рентгеноструктурного эксперимента, находится между двумя атомами кислорода двух независимых молекул  $\epsilon$ -капролактама и принадлежит в равной мере обеим молекулам (рис. 7).

Расстояния  $\text{O} \cdots \text{H}$  составляют 1.21(5) и 1.23(5) Å, расстояния между атомами кислорода 2.441(4) Å соответствуют сильной водородной связи, фрагмент  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  практически линейный. Данный катион структурно охарактеризован впервые. Подобная симметричная водородная связь ранее обнаружена в структуре соли  $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$  [3]. Атом водорода объективно локализован в центре инверсии, и, таким образом, нахо-

дится точно между атомами кислорода двух связанных центром инверсии молекул диметилсульфоксида. Расстояния  $O...H$  составляют  $1.22\text{\AA}$ ,  $O...O$   $2.44\text{\AA}$ .

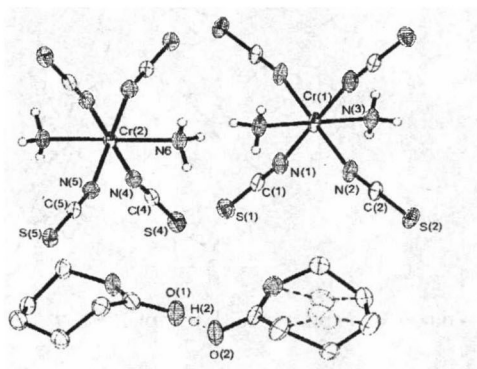


Рис. 7. Строение катиона  $(\epsilon\text{-Cpl-H-}\epsilon\text{-Cpl})^+$  и аниона  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$  в соединении VI

Исходя из данных РСА, можно предположить, что «принудительное» введение протонов в систему привело к возможности реализации симметричных водородных связей  $O...H...O$ .

Анион тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) в структуре имеет типичное строение, окружение атома хрома представляет собой искаженный октаэдр, вытянутый вдоль одной из осей.

Упаковка в кристалле VI (рис. 8) представляет собой слои анионов, проложенные двойными слоями катионов. В анионных слоях присутствуют слабые водородные связи  $N-H...S$  длиной более  $3.5\text{\AA}$  между молекулами аммиака и атомами серы изотиоцианатных групп. В катионных слоях имеются слабые водородные связи  $O-H...N$ .

Соединение VI плавится при  $168^\circ\text{C}$ , на кривой ДТА при данной температуре имеется эндотермический эффект без изменения массы. При нагревании до  $320^\circ\text{C}$  вещество начинает разлагаться. Разрушение комплекс-

ного катиона  $\epsilon$ -капролактама и окисление продуктов термоллиза происходит при 660°C.

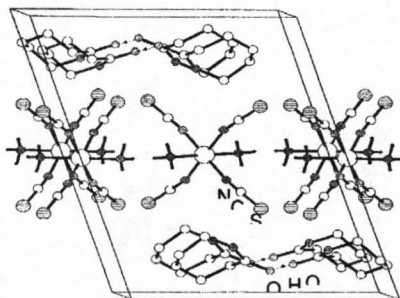
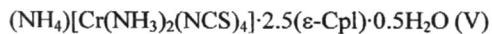
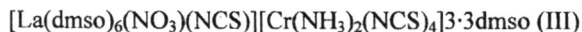
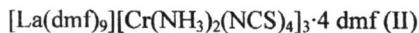
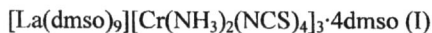


Рис. 8. Упаковка в кристалле  $[\text{H}(\epsilon\text{-Cpl})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$

Таким образом, на состав соединений в исследованных системах определяющее влияние оказывает pH среды. При значениях  $\text{pH} < 3$  атомы кислорода молекул  $\epsilon$ -капролактама частично протонируются с образованием фрагментов  $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}$  симметричной водородной связи  $(\text{Cpl}-\text{H}-\text{Cpl})^+$ . Такие соединения выпадают из растворов в виде осадков. Из растворов с большими значениями pH среды осадки не выпадают, а при изотермическом испарении этих растворов образуются кристаллосольваты различного состава.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны условия синтеза и получены из водных растворов соединения состава:



2. На основании данных ИК спектроскопии выяснено, что связь с комплексообразователями в катионах осуществляется через атомы кислорода органических лигандов.

3. Определены кристаллические структуры координационных соединений:

$[La(dmso)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4dmso$  - моноклинная сингония, пр. гр.  $C2/c$ ;  
 $[La(dmso)_6(NO_3)(NCS)][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 3 \cdot 3dmso$  - моноклинная сингония, пр. гр.  $P21/n$ ;  
 $(NH_4)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 7(\epsilon-Cpl)$  - триклинная сингония, пр. гр.  $P \bar{1}$ ;  
 $(NH_4)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 2.5(\epsilon-Cpl) \cdot 0.5H_2O$  - триклинная сингония, пр. гр.  $P \bar{1}$ ;  
 $[H(\epsilon-Cpl)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$  - триклинная сингония, пр. гр.  $P \bar{1}$ .

4. Методом термогравиметрии изучена термическая устойчивость соединений на воздухе и в инертной атмосфере. Установлены температуры начала термолитиза комплексов: I -60°C, II 70°C, VI-320°C.

#### Цитируемая литература

1. Черкасова Т.Г. Синтез и кристаллическая структура тетраиодомеркурата(II) нитрогелта(диметилсульфоксид)лантана(III) / Т.Г. Черкасова, Ю.В. Аносова, Т.М. Шевченко // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т.48. – № 12. – С. 2039-2042.

2. Semenova L.I. The Rare Earth(III) Nitrate Dimethyl Sulfoxide Adducts / L.I.Semenova, B.W. Skelton, A.H. White // Aust. J. Chem. – 1996. – V.49. – P. 997.

3. Черкасова Т. Г. Кристаллическая структура комплекса тетраизотиоционатодиаминахромата(III) диметилсульфоксония / Т. Г. Черкасова, И. П. Горюнова // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49. – № 1. – С. 26-28.

**Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Исакова И.В. Синтез и исследование полиядерных комплексов / И.В. Исакова, Д.В. Харитохин // Химия и хим. технология в XXI веке: Ма-

тер. IX Всеросс. научно-практ. конф. студ. и аспирантов. – Томск. –2008. – С. 26-27.

2. Исакова И.В. Комплексные соединения металлов ШБ группы // Химия –XXI век: новые технологии, новые продукты: Тез. докл. X Междунар. научно-практ. конф. – Кемерово. – 2008. – С. 168-169.

3. Уткина Т.В. Комплексы кобальта(II), никеля (II), скандия(III), иттрия(III), лантана(III) с тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-ионом, диметилсульфоксидом,  $\epsilon$ -капролактамом / Т.В.Уткина, **И.В. Исакова** // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 22-24.

4. Исакова И.В. Синтез и исследование тетра(изотиоцианато)-диамминхромата(III) аммония гепта( $\epsilon$ -капролактам)сольвата  $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 7(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$  / И.В. Исакова, Т.Г. Черкасова // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. – 2009. – № 2. – С. 130-131.

5. Исакова И.В. Водородные связи в соединении тетра(изотиоцианато)-диамминхромата(III) аммония гепта( $\epsilon$ -капролактам)сольвата  $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 7(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$  // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты: Матер. XII Междунар. научно-практ. конф. – Кемерово. – 2009. – С. 172-174.

6. Исакова И.В. Органические производные тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония. Предварительные данные о строении  $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 7(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$  / И.В. Исакова, И.П. Горюнова // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 41-42.

7. Исакова И.В. Монокристаллы тетра(изотиоцианато)диамминхроматов(III) комплексов лантана(III) с диметилсульфоксидом. Получение и исследование // Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании: Тез. докл. VI Междунар. науч. конф. – Иваново. – 2010. – С. 70-71.

8. Исакова И.В. Получение и исследование сольватов двойных комплексных солей лантана(III) с анионом соли Рейнеке // Природные и ин-

теллектуальные ресурсы Сибири: Матер. XIII Междунар. научно-практ. конф. – Кемерово. – 2010. – С. 168-171.

9. Черкасова Т.Г. Роданидные анионные комплексы хрома(III) с протонированными комплексными органическими катионами / Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарнинова, Е.В. Черкасова, И.П. Горюнова, **И.В. Исакова**, А.А. Бобровникова // Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири: Матер. XIII Междунар. научно-практ. конф. – Кемерово. – 2010. – С. 172-174.

10. Исакова И.В. Синтез и физико-химическое исследование тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III)  $\epsilon$ -капролактамия // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 86-89.

11. Исакова И.В. Термолиз тетра(изотиоцианато)диамминхроматов(III) комплексов лантана(III) с диметилсульфоксидом, диметилформамидом // Ползуновский вестник. – 2010. – №3. – С.95-98

12. Черкасова Т.Г. Синтез, свойства и перспективы использования биметаллических разнوليгандных комплексов / Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарнинова, Е.В. Черкасова, И.П. Горюнова, **И.В. Исакова**, А.А. Бобровникова, А.В. Тихомирова, С.В. Кочнев // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 30-31.

13. Исакова И.В. Тетра(изотиоцианато)диамминхроматы(III) комплексов лантана(III) с органическими лигандами: синтез и физико-химическое исследование // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. – 2010. – № 6. – С. 30-31.

14. Черкасова Т.Г. Тиоцианатные галогенидные комплексы переходных металлов в прямом синтезе двойных комплексных солей / Т.Г.Черкасова, **И.В. Исакова**, Е.В. Черкасова, А.В. Тихомирова, С.В. Кочнев, А.А. Бобровникова Э.С. Татарнинова // Успехи синтеза и комплексобразования: Матер. Всеросс. научн. конф. – Москва. – 2011. – С. 309.

15.Черкасова Т.Г. Синтез и физико-химическое исследование координационных прекурсоров для получения функциональных материалов / Т.Г.

Черкасова, Э.С. Татарина, Е.В. Черкасова, **И.В. Исакова**, И.П. Горюнова, А.В. Тихомирова, А.А. Бобровникова // Матер. 1-й Междунар. Росс-Казах. конф. по химии и хим. технологии. – Томск. – 2011. – С.214-216.



Подписано в печать 11 мая 2011г.

Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Отпечатано на ризографе.

Объем 1,25 уч.-изд. л. Тираж 100 экз. Заказ 348.

ГУ «Кузбасский государственный технический университет».

650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28

Типография ГУ «Кузбасский государственный технический университет».

650099, Кемерово, ул. Д. Бедного, 4а





